

N° d'enregistrement au CNRS

AO 10733

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la THESE présentée en vue
de l'obtention du grade de Docteur es Sciences Physiques
à l'Université PARIS VI

par Monsieur Alain FOUCAULT

Sujet: LE NITROMETHANE SOLVANT PEU BASIQUE

Comportement électrochimique des solutions de
quelques acides de LEWIS

Propriétés acide et oxydante de ces solutions

Soutenue le 21 Janvier 1975

devant le jury composé de:

MM. G. CHAMPETIER Président

G. CHARLOT

R. BUVET

J. MATHIEU

Examineurs

Mme D. BAUER



comportement du chlorure d'hydrogène en présence de divers solutés [1], nous montrons qu'il existe une relation entre le potentiel de réduction de l'ion hydrogène solvaté dans divers solvants et le nombre donneur de V. Gutmann qui est une mesure de la stabilité des complexes solvant-SbCl₅.

(II) DÉTERMINATION DE LA BASICITÉ DU NITROMÉTHANE

(1) Généralités

Le nitrométhane est couramment utilisé comme solvant pour effectuer des dosages d'acides et de bases faibles, mais paradoxalement ses limites vers les milieux acides et vers les milieux basiques sont mal connues:

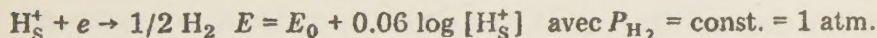
— vers les milieux basiques parce qu'il se forme des nitronates très instables qui peuvent détonner spontanément;

— vers les milieux acides parce que là aussi, il est peut stable [2-6], mais surtout parce que les acides usuels sont faibles dans le nitrométhane.

Une étude bibliographique critique [7] indique que HFSO₃ et HClO₄ ne sont pas des acides forts, et que l'on ne peut espérer obtenir des milieux acides forts qu'en utilisant des acides complexes tels que HAlCl₄ et HSbCl₆.

(2) Principe

Nous caractérisons la basicité du nitrométhane par le potentiel de réduction de l'ion hydrogène solvaté, ce que nous écrirons:



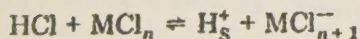
Pour être certain d'avoir affaire à un milieu acide fort, (H⁺ libre (solvaté)) faisons les raisonnements suivants:

Le potentiel de réduction (ou d'oxydation) d'une espèce chimique est fonction du degré de complexation de cette espèce. Les potentiels de réduction de l'ion hydrogène et d'oxydation de l'ion chlorure sont fonction de la forme sous laquelle ils existent en solution: H⁺ et Cl⁻ libres (solvatés) se distinguent donc des espèces où il existe entre eux des liaisons covalentes.

(a) *L'ion hydrogène.* Le chlorure d'hydrogène est un acide faible dans le nitrométhane. Le potentiel de réduction de H⁺ en H₂ dépend donc de la concentration des chlorures en solution.

Plus le milieu sera pauvre en chlorures (par addition d'un accepteur), plus le potentiel de réduction de H⁺ sera élevé, à la condition bien évidemment qu'il y ait absence de toute autre base en solution.

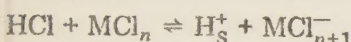
A la limite, si l'on connaît un accepteur de chlorure MCl_n tel que l'équilibre



soit totalement déplacé vers la droite, c'est alors le solvant qui sera la base la

plus forte, et le potentiel de réduction de H^{+1} ne dépendra plus de la concentration des chlorures. On aura ainsi atteint la limitation de l'échelle acide-base par la basicité du solvant.

(b) *L'ion chlorure.* Un ion chlorure en solution dans le nitrométhane s'oxyde à des potentiels d'autant plus élevés qu'il est plus complexé. Si donc le complexe ion chlorure-ion hydrogène, HCl , est moins stable que le complexe ion chlorure accepteur MCl_n , MCl_{n+1}^- , les ions chlorures de HCl s'oxyderont à un potentiel moins élevé que celui correspondant à l'oxydation des chlorures de MCl_{n+1}^- , l'écart des potentiels permettant de calculer la constante de l'équilibre:



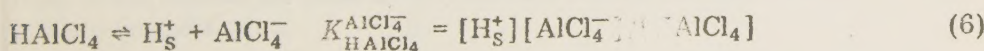
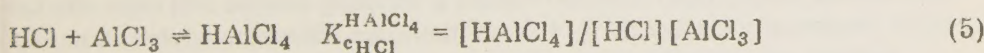
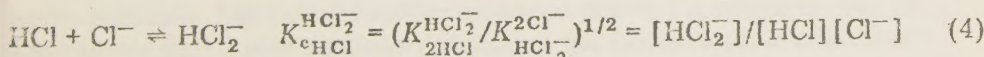
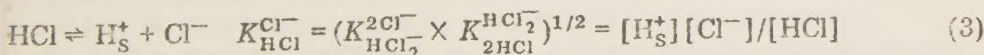
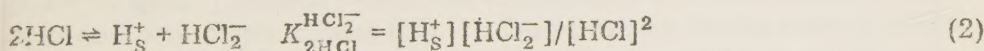
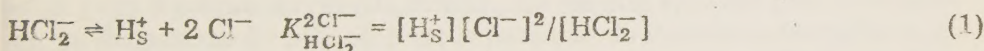
Si cette constante est telle que la réaction puisse être considérée comme totalement déplacée vers la droite, et en prenant la précaution d'éviter la présence de toute autre base en solution, alors en ajoutant MCl_n à une solution de HCl , on forme qualitativement H_S^+ et MCl_{n+1}^- , solution d'acide fort au sens de Brönsted.

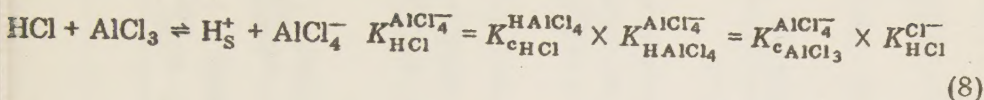
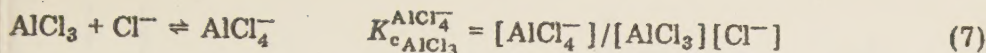
Inversement, si l'on ajoute des chlorures à une solution contenant H_S^+ , MCl_{n+1}^- , et MCl_n , on neutralise d'abord MCl_n en excès, puis H_S^+ pour reformer HCl , puis même HCl pour former HCl_2^- dont l'existence est connue dans des solvants comme le nitrométhane [8,9] ou l'acétonitrile [10].

(3) Etude analytique et résultats

Les accepteurs de chlorures utilisés sont $AlCl_3$ et $SbCl_5$. Seuls sont présentés ici les résultats concernant $AlCl_3$. Dans le cas de $SbCl_5$, comme nous le rapporterons par ailleurs [11] le système oxydoréducteur $Sb(V)/Sb(III)$ interfère avec le système H^{+1}/H^0 , et il n'est pas possible de mesurer directement le potentiel de réduction de l'ion hydrogène.

Les équilibres et constantes suivantes sont utilisés:





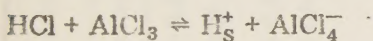
H_s^+ symbolise le proton solvaté. Les constantes des équilibres acide—base au sens de Brönsted (échange de proton) sont des constantes de dissociation et notées K ; les constantes des équilibres d'échanges de chlorures sont des constantes de formation de complexes et notées K_{c} . Les systèmes électrochimiques étudiés par le tracé des courbes voltampérométriques sont présentés en deux tableaux, le Tableau 1 concernant l'hydrogène, le Tableau 2 le chlore.

En résumé nous définissons huit équilibres, auxquels correspondent huit constantes liées entre elles par quatre relations. Il y a donc quatre grandeurs indépendantes, déterminables par quatre mesures, un nombre plus grand de mesures permettant de faire les vérifications nécessaires. Pour savoir si, en milieu $\text{AlCl}_4^-/\text{AlCl}_3$, on mesure le potentiel du système H_s^+/H_2 (E_0), ou bien celui du système $\text{HAlCl}_4/\text{H}_2$ (E_4), ou encore celui du système $\text{HCl} + \text{AlCl}_3/\text{H}_2$ (E_5), on remarque que si l'on mesure E_4 ou E_5 , ces potentiels dépendent de la concentration des chlorures et doivent être reliés à E_1 et E_2 par une fonction de cette concentration, alors que si l'on mesure E_0 , ce potentiel est indépendant de la concentration des chlorures.

L'aspect des courbes voltampérométriques est présenté sur les Fig. 1 et 2, et les résultats apparaissent dans les Tableaux 3 et 4. (Les conditions d'enregistrements sont données dans l'annexe expérimentale).

Les résultats sont concordants avec l'hypothèse selon laquelle HAlCl_4 est un acide fort.

L'équilibre:



est très déplacé vers la droite. Cette conclusion est identique à celle de Clark et al. [13] à propos de $(\text{Et}_2\text{O})_n \text{HAlCl}_4$. Ce résultat apparaît plus nettement sur un diagramme E — pCl , où E est le potentiel de réduction des protons, et $\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-]$, calculé à partir des constantes d'équilibres d'échange des chlorures pour divers milieux (Fig. 3). Les pentes des droites correspondent, de gauche à droite, à l'échange de deux chlorures par électron, un chlorure par électron, puis indépendance du potentiel vis à vis des chlorures.

Sur la Fig. 4 est tracée l'échelle de pK_A obtenue dans le nitrométhane par notre méthode. Les couples acide—base sont placés à la valeur de leur pK_A . Les valeurs $R_0(\text{H})$ sont également données, qui permettent de situer cette échelle dans une échelle générale d'acido—basicité. Cette figure annule celle que nous avons présentée antérieurement [1], les valeurs concernant HCl et HCl_2^- étant fausses par suite d'une mauvaise interprétation des courbes voltampérométriques.

Système électrochimique H^1/H^0 dans le nitrométhane

Réaction électrochimique	Équation: on impose $[H_2] = \text{const.}$	Conditions	Mesures
$HCl_2^- + e \rightarrow 1/2 H_2 + 2Cl^-$	$E = E_1 + 0.06 \log ([HCl_2^-]/[Cl^-]^2) =$ $E_1 + 0.06 pK_{HCl_2^-}^{2Cl^-} - 0.06 \text{ pH}$	Milieu chlorure	$E = E_1$ pour $pH = pK_{HCl_2^-}^{2Cl^-}$ soit $[Cl^-]^2/[HCl_2^-] = 1$
$2HCl + e \rightarrow 1/2 H_2 + HCl_2^-$	$E = E_2 + 0.06 \log ([HCl]^2/[HCl_2^-]) =$ $E_2 + 0.06 pK_{2HCl}^{HCl_2^-} - 0.06 \text{ pH}$	Milieu perchlorate; Milieu où HCl et HCl_2^- sont présents, mais pas Cl^-	$E = E_2$ pour $pH = pK_{2HCl}^{HCl_2^-}$ soit $[HCl_2^-]/[HCl]^2 = 1$
$HAICl_4 + e \rightarrow 1/2 H_2 + AlCl_4^-$	$E = E_4 + 0.06 \log ([HAICl_4]/[AlCl_4^-]) =$ $E_4 + 0.06 pK_{HAICl_4}^{AlCl_4^-} - 0.06 \text{ pH}$	Milieu $AlCl_3/AlCl_4^-$ Hypothèse de non- dissociation de $HAICl_4$	$E = E_4$ pour $pH = pK_{HAICl_4}^{AlCl_4^-}$ soit $[AlCl_4^-]/[HAICl_4] = 1$ E dépend de la concentration des chlorures
$HCl + AlCl_3 + e \rightarrow 1/2 H_2 + AlCl_4^-$	$E = E_5$ $+ 0.06 \log ([HCl] [AlCl_3]/[AlCl_4^-]) =$ $E_5 + 0.06 pK_{HCl}^{AlCl_4^-} - 0.06 \text{ pH}$	Milieu $AlCl_3/AlCl_4^-$ Hypothèse de non- existence de $HAICl_4$	$E = E_5$ pour $pH = pK_{HCl}^{AlCl_4^-}$ soit $[AlCl_4^-]/[HCl][AlCl_3] = 1$ E dépend de la concentration des chlorures
$H_3^+ + e \rightarrow 1/2 H_2$	$E = E_0 - 0.06 \text{ pH}$	Milieu $AlCl_3/AlCl_4^-$ Hypothèse de la dis- sociation totale de $HAICl_4$	$E = E_0$ pour $pH = 0$ E est indépendant de la con- centration des chlorures
En combinant les diverses équations, on obtient facilement:			Hypothèse E_4 (non dissociation): $(E_4 - E_1)/0.06 = pK_j - pK_{HAICl_4}^{AlCl_4^-}$
$\frac{E_2 - E_1}{0.06} = pK_{HCl_2^-}^{2Cl^-} - pK_{2HCl}^{HCl_2^-} = -2pK_{HCl}^{HCl_2^-}$			Hypothèse E_5 (non existence): $(E_5 - E_1)/0.06 = pK_j - pK_{HCl}^{AlCl_4^-}$
			Hypothèse E_0 (dissociation): $(E_0 - E_1)/0.06 = pK_j$ $j = 1, 2$ (numéros d'équilibres)



Digitized by the Internet Archive
in 2026

TABLEAU 2

Système électrochimique $\text{Cl}^0/\text{Cl}^{-1}$ dans le nitrométhane

Réaction électrochimique	Équation: on impose $[\text{Cl}_2] = \text{const.}$	Conditions	Mesures
$\text{Cl}^- - e \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2$	$E = \epsilon_0 + 0.06 \log (1/[\text{Cl}^-]) = \epsilon_0 + 0.06 \text{ pCl}$	Milieu chlorure	$E = \epsilon_0$ pour $\text{pCl} = 0$ ($[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$)
$\text{HCl}_2^- - e \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2 + \text{HCl}$	$E = \epsilon_1 + 0.06 \log ([\text{HCl}]/[\text{HCl}_2^-]) = \epsilon_1 + 0.06 \text{ pK}_{\text{cHCl}}^{\text{HCl}_2^-} + 0.06 \text{ pCl}$	Milieu où HCl et HCl_2^- sont présents, mais pas Cl^-	$E = \epsilon_1$ pour $\text{pCl} = -\text{pK}_{\text{cHCl}}^{\text{HCl}_2^-}$ soit: $[\text{HCl}_2^-]/[\text{HCl}] = 1$
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} - e \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$	$E = \epsilon_2 + 0.06 \log ([\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}][\text{HCl}])$	Milieu perchlorate, en présence d'eau résiduelle.	$E = \epsilon_2$ pour $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}][\text{HCl}]$
	$E = \epsilon_2 + 0.06 (\text{pK}_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{H}_2\text{O}} - \text{pK}_{\text{HCl}}^{\text{Cl}^-}) + 0.06 \text{ pCl}$	On suppose que H_3O^+ est un acide plus fort que HCl	
$\text{AlCl}_4^- - e \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3$	$E = \epsilon_3 + 0.06 \log ([\text{AlCl}_3]/[\text{AlCl}_4^-]) = \epsilon_3 + 0.06 \text{ pK}_{\text{cAlCl}_3}^{\text{AlCl}_4^-} + 0.06 \text{ pCl}$	Milieu $\text{AlCl}_3/\text{AlCl}_4^-$	$E = \epsilon_3$ pour $\text{pCl} = \text{pK}_{\text{cAlCl}_3}^{\text{AlCl}_4^-}$ soit: $[\text{AlCl}_3]/[\text{AlCl}_4^-] = 1$
En combinant les diverses équations, on obtient facilement: $\frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{0.06} = -\text{pK}_{\text{cHCl}}^{\text{HCl}_2^-}$ $\frac{\epsilon_2 - \epsilon_0}{0.06} = \text{pK}_{\text{HCl}}^{\text{Cl}^-} - \text{pK}_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{H}_2\text{O}}$ $\frac{\epsilon_3 - \epsilon_0}{0.06} = -\text{pK}_{\text{cAlCl}_3}^{\text{AlCl}_4^-}$			

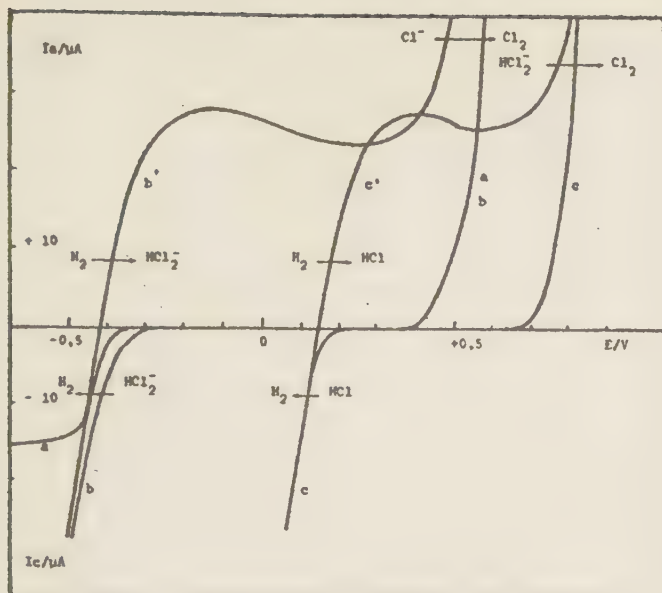


Fig. 1. Voltampérométrie dans CH_3NO_2 . (a) Et_4NCl , 10^{-1} M + ϵHCl ; (b) Et_4NCl , 10^{-1} M + $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$; (b') comme b + hydrogène sat.; (c) $\text{Et}_4\text{NCl } 10^{-1} \text{ M}$ + HCl sat. ; (c') comme c + hydrogène sat. Electrode indicatrice de platine platiné.

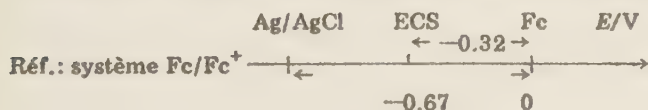


TABLEAU 3

Systèmes	Potentiel normal vs. Fc/Fc^+	Remarques
$\text{HCl}_2^- + e \rightarrow 1/2 \text{ H}_2 + 2\text{Cl}^-$	$E_1 = -0.42 \text{ V}$	Hypothèse de la dissociation totale de HAlCl_4 , vérifiée a posteriori.
$2\text{HCl} + e \rightarrow 1/2 \text{ H}_2 + \text{HCl}_2^-$	$E_2 = +0.13 \text{ V}$	
$\text{H}^+ + e \rightarrow 1/2 \text{ H}_2$	$E_0 = +0.50 \text{ V}$	
$\text{Cl}^- - e \rightarrow 1/2 \text{ Cl}_2$	$\epsilon_0 = +0.49 \text{ V}$	Même résultat que bibl. 12
$\text{HCl}_2^- - e \rightarrow 1/2 \text{ Cl}_2 + \text{HCl}$	$\epsilon_1 = +0.73 \text{ V}$	
$\text{AlCl}_4^- - e \rightarrow 1/2 \text{ Cl}_2 + \text{AlCl}_3$	$\epsilon_3 = +1.53 \text{ V}$	
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} - e \rightarrow 1/2 \text{ Cl}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$	$\epsilon_2 = +0.850 \text{ V}$	

D'après bibl. 12

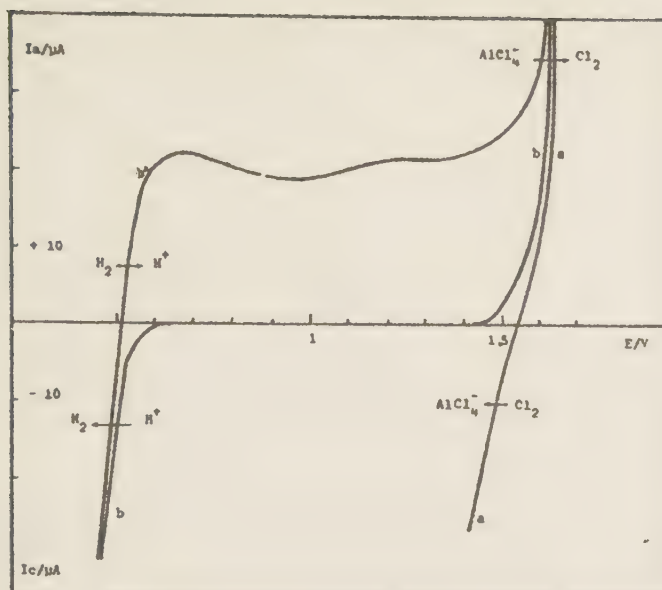


Fig. 2. Voltampérométrie dans $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{AlCl}_3$: les courbes sont tracées après élimination électrochimique de NO^+ ; électrode indicatrice de platine platiné. (a) $\text{AlCl}_3 = \text{AlCl}_4^- = 0.5 \text{ M}$, chlore saturé; (b) $\text{AlCl}_3 = \text{AlCl}_4^- = 0.5 \text{ M}$, HCl sat.; (b') comme (b) + hydrogène.

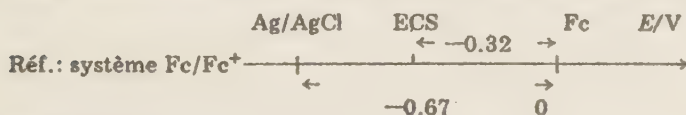


TABLEAU 4

Équilibres

$\text{HCl}_2^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$	$pK_{\text{HCl}_2^-}^{2\text{Cl}^-} = 15.3$
$2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCl}_2^-$	$pK_{2\text{HCl}}^{\text{HCl}_2^-} = 6.2$
$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$pK_{\text{HCl}}^{\text{Cl}^-} = 10.7$
$\text{HCl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HCl}_2^-$	$pK_{\text{cHCl}}^{\text{HCl}_2^-} = \begin{cases} -4 \text{ par } \epsilon_0 \text{ et } \epsilon_1 \\ -4.5 \text{ par } pK_{\text{HCl}_2^-}^{2\text{Cl}^-} \text{ et } pK_{2\text{HCl}}^{\text{HCl}_2^-} \end{cases}$
$\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AlCl}_4^-$	$pK_{\text{cAlCl}_3}^{\text{AlCl}_4^-} = -17.3$
$\text{HCl} + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AlCl}_4^-$	$pK_{\text{HCl}}^{\text{AlCl}_4^-} = -6.6$ justifie l'hypothèse de mesure de E_0
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	$pK_{\text{HCl}}^{\text{Cl}^-} - pK_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{H}_2\text{O}} = 6.2$ [12] $\rightarrow pK_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{H}_2\text{O}} = 4.5 < pK_{2\text{HCl}}^{\text{HCl}_2^-}$

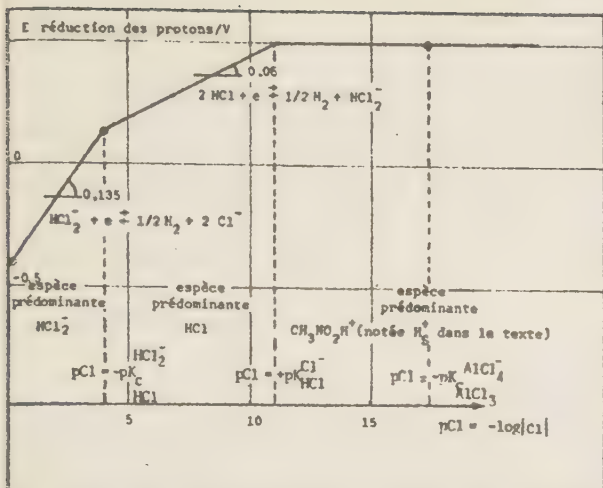


Fig. 3. Relation entre le potentiel de réduction des protons et la concentration des chlorures dans les solutions $Et_4NCl + HCl$ et $AlCl_3 + HCl$.

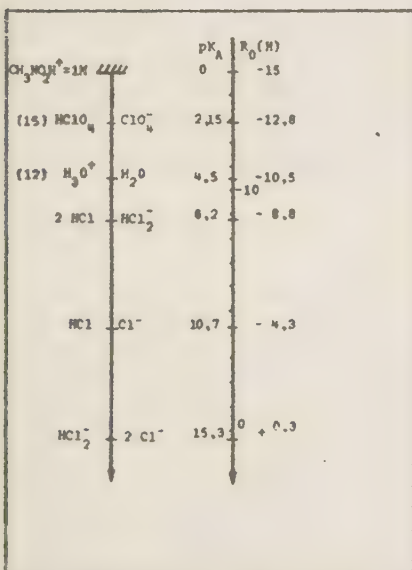
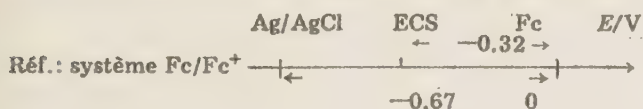


Fig. 4. Échelles pK_A et $R_0(H)$ obtenues dans le nitrométhane par méthode voltampérométrique.

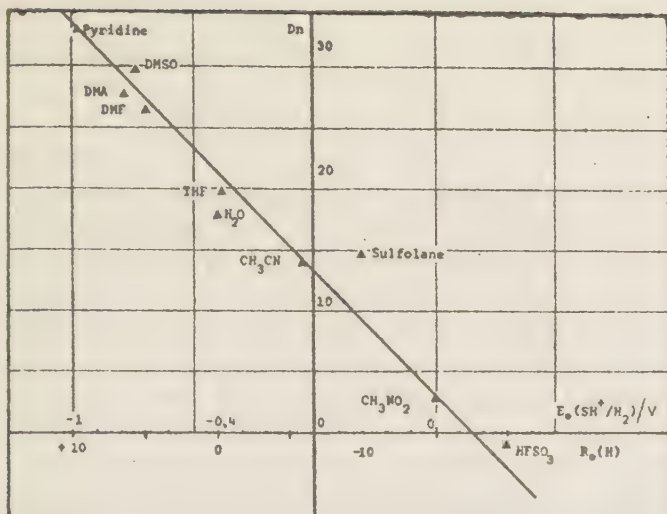


Fig. 5. Corrélation $Dn/E_0(H_S^+/H_2)$. $Dn = -20 E_0(V) + 13.5$; $s(a_1) = 0.9$, $s(a_0) = 0.6$.
Référence de potentiel: système ferrocène/cation ferricinium (Fc/Fc^+). Sulfolane [19];
 CH_3CN [20]; THF = tétrahydrofuranne [21]; DMF = diméthylformamide [22]; DMA =
diméthylacétamide [23]; DMSO = diméthylsulfoxyde [24], pyridine [25]; $HFSO_3$ [26].

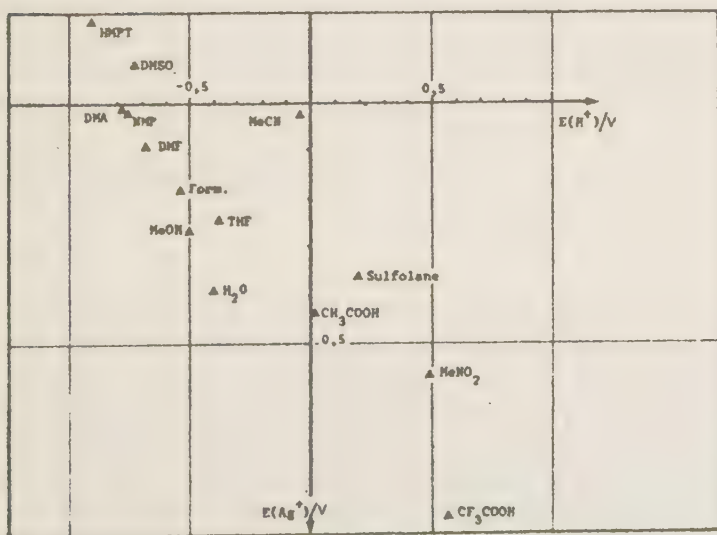


Fig. 6. Dispersion des solvants dans un diagramme $E_0(H_S^+/H_2)$, $E_0(Ag^+/Ag)$. Référence de
potentiel: système ferrocène/cation ferricinium (Fc/Fc^+). Référence concernant Ag^+ ,
voir bibl. 27. Abréviations: voir Fig. 5. Form: formamide; NMP: N-méthylpyrrolidone;
HMPT: hexaméthylphosphotriamide.

de la corrélation sont:

$$Dn = -20E_0 + 13.5$$

$$s(a_1) = 0.9 \quad s(a_0) = 0.6$$

Coefficient de corrélation: $r = 0.991$; $s(a_1)/a_1 = 4.8\%$. On peut remarquer que H_S^+ et $SbCl_5$ étant tous deux des acides de Lewis durs [18], il n'est pas étonnant que leur solvation varie de façon semblable. Pour faire ressortir les caractères de dureté et de mollesse, nous montrons Fig. 6 qu'il n'y a pas de relation entre $E_0(H_S^+/H_2)$ et $E_0(Ag_S^+/Ag)$ dans divers solvants. Ag^+ , acide de Lewis mou, renforce le caractère basique mou des solvants. S'il existe bien une pente moyenne, c'est qu'évidemment le caractère de force d'une base intervient, les notions de dureté et de mollesse ne pouvant être employées que pour des bases de forces assez voisines.

A titre indicatif, un traitement statistique sur les points de la Fig. 6 conduit à une incertitude sur la pente moyenne de la droite de moindre carré de 18% (31% si l'on ne considère que les neuf points ayant servi à la corrélation $E_0(H_S^+/H_2)/Dn$).

CONCLUSION

Le potentiel de l'électrode normale à hydrogène mesuré dans le nitrométhane (+0.5 V vs. Fc/Fc^+) est en accord avec la mesure de Gutmann ($Dn = 2.7$). La corrélation que nous présentons, ainsi que la non corrélation entre H_S^+ et Ag_S^+ , semble indiquer que les interactions acide-base (au sens de Lewis) jouent un rôle important dans la solvation, mais qu'un résultat quantitatif ne pourra être atteint que lorsque l'on saura mieux mesurer les caractères de dureté ou de mollesse des solvants.

ANNEXE EXPÉRIMENTALE

Solvant

Nous avons utilisé le produit Aldrich. Il contient très peu d'eau (environ $5 \times 10^{-3} M$, dosée par la méthode de Karl Fischer); après distillation, il reste accompagné d'une impureté, le propionitrile (env. $2.4 \times 10^{-2} M$) [28]. Le propionitrile est plus basique que le nitrométhane. Il faut donc en tenir compte pour interpréter les courbes voltampérométriques et utiliser des concentrations d'acides fort largement supérieures à celles nécessaires pour le protoner.

L'eau, après introduction des réactifs autre que $AlCl_3$, est présente à la concentration $10^{-2} M$ environ. Lorsque l'on ajoute $AlCl_3$, l'eau est décomposée avec libération d'un hydrogène suivant:



Réactifs

chlorure d'aluminium: Fluka puriss.

chlorure de tétraéthylammonium: B.D.H. deshydraté à 60°C sous vide

chlorure d'hydrogène: gaz Matheson ou J.T. Baker.

hydrogène: air liquide qualité U.

ferrocène: K and K.

Appareillage, électrodes

Les courbes intensité—potentiel sont tracées à l'aide d'un ensemble de voltampérométrie à trois électrodes Tacussel.

L'électrode indicatrice est une électrode tournante à disque de platine platiné de 1 mm de surface apparente.

Elle est platinée par électrolyse d'une solution aqueuse d'acide hexachloro-platinique et doit séjourner dans le nitrométhane, puis effectuer quelques cycles oxydo-réducteurs avant de donner des enregistrements reproductibles. L'électrode de comparaison utilisée est la demi-pile Ag/AgCl, Me₄NCl sat., Et₄NClO₄ décrite par Cauquis et Serve [29].

Mais le potentiel d'origine utilisé est le potentiel normal du couple ferrocène/cation ferricinium. L'électrode de comparaison a alors un potentiel de -0.67 V dans les milieux étudiés.

Remarque

Lors de l'addition de AlCl₃, nous avons montré que le solvant se dégrade lentement et que le cation nitrosyle NO⁺ apparaît en solution ($E_{\text{ONO}^+/\text{NO}} = 1.05 \text{ V}$) [6,7]. Il est nécessaire de faire disparaître NO⁺ par électrolyse pour étudier le système H⁺/H₂, la présence de NO⁺ conduisant à des courbes irrégulières [7].

La réapparition de NO⁺ est suffisamment lente pour qu'il soit possible d'effectuer des mesures non perturbées par sa présence.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. Bauet et A. Foucault, *J. Electroanal. Chem.*, **39** (1972) 385.
- 2 T.M. Jenkins, Ph. D. Thèse, Ann Arbor, 1965.
- 3 Y. Pocker, *J. Chem. Soc.*, (1958) 240.
- 4 SO₃ et CH₃NO₂: V.H.A. Lehman, G. Kempe et M. Ruppert, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **297** (1958) 311.
- 5 AlBr₃ et CH₃NO₂: K. Mach et J. Zelinka, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38** (1973) 328; R. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **11** (1974) 1523.
- 6 AlCl₃ et CH₃NO₂: D. Bauer et A. Foucault, *J. Electroanal. Chem.*, **39** (1972) 377.
- 7 A. Foucault, Thèse D. Sc., Paris, 1975.
- 8 Y. Pocker, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1292.
- 9 Y. Pocker, K.D. Stevens et I.J. Champoux, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 4199.

- 10 I.M. Kolthoff, S. Bruckenstein et M.K. Chantooni, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 3927.
- 11 D. Bauer et A. Foucault, J. Electroanal. Chem., 67 (1976) 33.
- 12 J.C. Marchon et J. Badoz-Lambling, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 4660.
- 13 R.J.H. Clark, B. Crociani et A. Wassermann, J. Chem. Soc., A (1970) 2458.
- 14 J.C. Fischer et M. Wartel, Bull. Soc. Chim. Fr., (1972) 3302.
- 15 N.A. Izmailov, E.J. Vail et N.N. Salatinikov, Chem. Abstr., 53 (1959) 19 531.
- 16 V. Gutmann, Angew. Chem., Int. Ed., 9 (1970) 843.
- 17 H.M. Koepp, H. Wendt et H. Strehlow, Z. Elektrochem., 64 (1960) 483.
- 18 Voir par exemple R.G. Pearson et R.L. Dillon, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 2439; R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 3533.
- 19 R.L. Benoit et P. Pichet, J. Electroanal. Chem., 43 (1973) 59.
- 20 I.M. Kolthoff et F.G. Thomas, J. Phys. Chem., 69 (1965) 3049.
- 21 J. Perichon et R. Buvet, Bull. Soc. Chim. Fr., (1965) 3255.
- 22 G. Demange-Guerin, Talanta, 17 (1970) 1075, 1099.
- 23 J. Goerge, Thèse D. Sc., Lyon, 1972.
- 24 J. Courtot-Coupez et M. Le Demezot, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969) 1033.
- 25 J.M. Nigretto et M. Josefowicz, Electrochim. Acta., 18 (1973) 145.
- 26 A.I. Popov et M. Herlem, Communication personnelle.
- 27 Les grandeurs concernant Ag^+ peuvent être trouvées dans: R. Alexander, A.J. Parker, J.H. Sharp et W.E. Wagborne, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 1148; D. Bauer, M. Breant dans A.J. Bard (Réd.), Electroanalytical Chemistry, Vol. 8, Marcel Dekker, New York, 1974, p. 281; J. Badoz-Lambling et J.C. Bardin, Electrochim. Acta, 19 (1974) 725.
- 28 J.C. Bardin, Analusis, 1 (1972) 140.
- 29 G. Cauquis et D. Serve, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 302.

ACIDITÉ DANS LE NITROMÉTHANE

IV. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES CHLORURES DE L'ANTIMOINE(III ET V). HSbCl_6

D. BAUER et A. FOUCAULT*

Laboratoire de Chimie Analytique, associé au C.N.R.S., 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 27 mai 1975)

ABSTRACT

The electrochemical behavior of SbCl_3 and SbCl_5 is studied in nitromethane. SbCl_3 and SbCl_5 are Cl^- acceptors, giving respectively SbCl_4^- ($\log K$ formation = 4), and SbCl_6^- ($\log K$ formation = 15). Formal potentials of systems are determined. SbCl_5 reacts with HCl , giving the solvated proton H_S^+ and SbCl_6^- ; it is not possible to determine the formal potential of the hydrogen electrode, using HSbCl_6 as an acid, because the reduction of Sb^V occurs before the reduction of H_S^+ .

SOMMAIRE

L'étude électrochimique de SbCl_3 et SbCl_5 a été entreprise dans le nitrométhane. SbCl_3 et SbCl_5 sont des accepteurs de chlorures et donnent respectivement SbCl_4^- ($\log K$ formation = 4) et SbCl_6^- ($\log K$ formation = 15). Les potentiels normaux des divers systèmes ont été déterminés. SbCl_5 réagit sur HCl pour donner les ions H^+ solvaté et SbCl_6^- , mais le potentiel de réduction de l'antimoine(V) étant supérieur à celui de H_S^+ , il n'est pas possible de déterminer le potentiel normal de l'électrode à hydrogène en utilisant HSbCl_6 .

(I) INTRODUCTION

L'utilisation du mélange $\text{HCl} + \text{AlCl}_3$ (acide complexe HAlCl_4) dans le nitrométhane nous a permis de mesurer le potentiel normal de l'électrode à hydrogène dans ce solvant ($E_0(\text{H}_S^+/\text{H}_2) = 0.5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$, avec Fc = ferrocène) [1].

Certains auteurs ont tenté de faire la même mesure dans d'autres solvants peu basiques, tels le carbonate de propylène et le sulfolane, en utilisant le mélange $\text{HCl} + \text{SbCl}_5$ (acide complexe HSbCl_6); mais l'antimoine au degré d'oxydation +V est réduit avant l'ion hydrogène, et la mesure directe de $E_0(\text{H}_S^+/\text{H}_2)$ n'est pas possible [2,3].

Il nous a semblé intéressant d'entreprendre l'étude des chlorures d'anti-

* Cet article recouvre en partie la thèse de M. Alain Foucault.

moins +III et +V dans le nitrométhane, ce qui nous permettra d'atteindre les valeurs des constantes régissant les phénomènes chimiques et électrochimiques en solution.

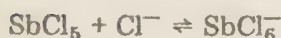
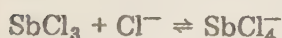
Nous pourrions ainsi préciser le comportement du mélange $\text{HCl} + \text{SbCl}_5$.

Nos résultats pourront servir de base à l'étude de l'antimoine dans d'autres solvants peu basiques. (Les résultats concernant l'électrochimie de Sb^{V} sont quasi inexistants).

Nous pourrions également préciser le rôle oxydant de SbCl_5 dans les mélanges servant à l'obtention de radicaux cationiques libres ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{SbCl}_5$, $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{SbCl}_5$ [4,5]).

(II) PRINCIPE DE LA MÉTHODE

SbCl_3 et SbCl_5 sont des acides de Lewis. Ils sont donc accepteurs de chlorure selon:



La méthode consiste à neutraliser une solution de chlorures libres dans le nitrométhane par addition d'accepteurs: SbCl_3 , SbCl_5 , AlCl_3 et HCl , et à déterminer les diverses constantes d'équilibre par le tracé des courbes voltampérométriques. Plusieurs électrodes ont été employées (platine poli, platine platiné, carbone vitreux).

La conductibilité électrique des solutions est assurée soit par le chlorure de tétraéthylammonium, pratiquement dissocié dans le nitrométhane, soit par le tétrachloroantimonite de tétraéthylammonium, soit par l'hexachloroantimoniate de tétraéthylammonium, fabriqués in situ, soit par AlCl_3 . Enfin comme nous le verrons, le système $\text{HCl} + \text{SbCl}_5$ rend également le milieu conducteur.

En aucun cas il n'a été ajouté de perchlorates, les ions perchlorates n'étant pas des bases infiniment faibles ni vis à vis de l'ion hydrogène, ni vis à vis de l'antimoine(III) et (V).

(III) RÉSULTATS

Les Fig. 1 à 6 représentent les courbes expérimentales significatives servant de base aux calculs des constantes. Nous développerons les calculs en considérant les espèces SbCl_3 , SbCl_4^- , SbCl_5 , SbCl_6^- , AlCl_3 , AlCl_4^- et Cl^- .

(3.1) Equilibres régissant les phénomènes en solution

Ce sont des équilibres d'échange de chlorures:



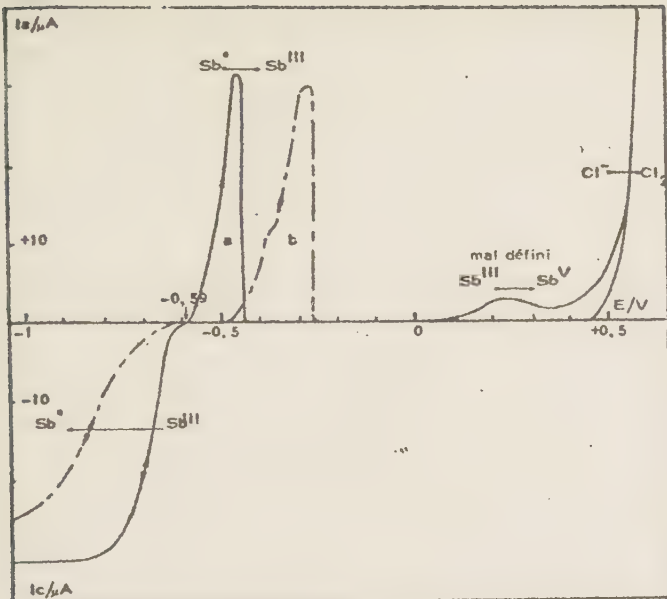


Fig. 1. Voltampérométrie dans CH_3NO_2 : Sb^{III} en milieu Cl^- . $c_{\text{total}}\text{Cl}^- = 10^{-1} \text{ M}$; $c_{\text{total}}\text{Sb}^{\text{III}} = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$. Electrode indicatrice: (a) platine platiné, (b) platine poli. Le système $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^0$ est lent. -0.59 V est pris comme valeur approchée du potentiel normal du couple $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^0$ en milieu chlorure. L'espèce électroactive est SbCl_4^- .

Réf.: Système Fc/Fc^+ $\xrightarrow{\text{Ag}/\text{AgCl} \text{ ECS} \leftarrow -0.32 \rightarrow \text{Fc}}$
 $\leftarrow -0.67 \rightarrow 0 \text{ E/V}$

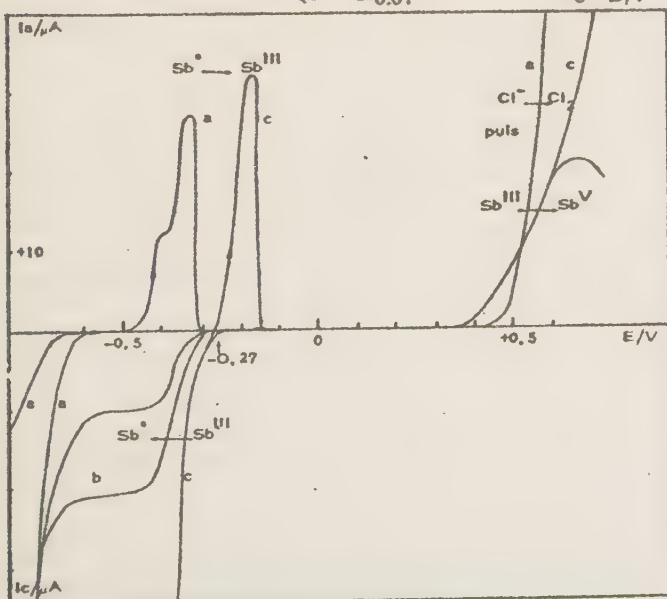


Fig. 2. Point de neutralisation des chlorures par SbCl_3 . Milieu $\text{SbCl}_3/\text{SbCl}_4^-$. (a): $c_{\text{T}}(\text{Sb}^{\text{III}}) < c_{\text{T}}(\text{Cl}^-)$; (b) peu après la neutralisation; (c): $c_{\text{T}}(\text{Sb}^{\text{III}}) > c_{\text{T}}(\text{Cl}^-)$. Electrode indicatrice de platine poli. Cote anodique: les systèmes $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ et Cl^-/Cl_2 , tous deux lents, s'interchangent de façon peu nette. -0.27 V est pris comme valeur approchée du potentiel normal du couple $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^0$ en milieu $\text{SbCl}_3/\text{SbCl}_4^-$. Réf.: Système Fc/Fc^+ .

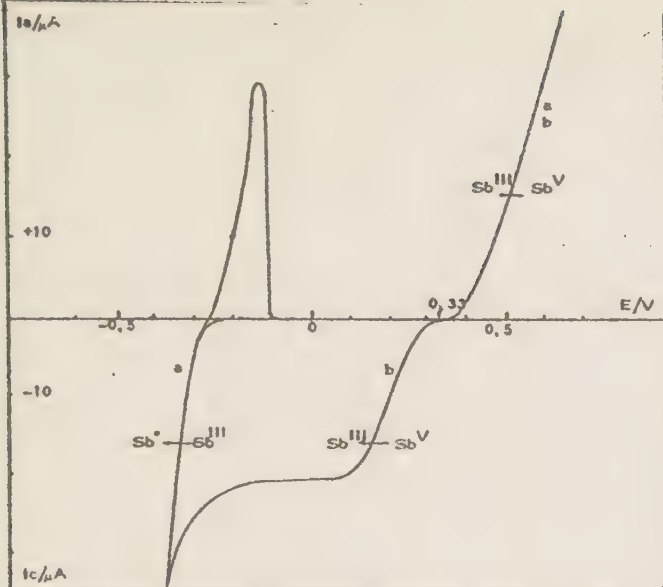


Fig. 3. Comportement de Sb^{V} en milieu $\text{SbCl}_3/\text{SbCl}_4^-$ dans CH_3NO_2 . (a) $c_{\text{SbCl}_3} = c_{\text{SbCl}_4^-} \approx 10^{-1} \text{ M}$, $c_{\text{Sb}^{\text{V}}} = 0$; (b) $c_{\text{SbCl}_3} = c_{\text{SbCl}_4^-} \approx 10^{-1} \text{ M}$, $c_{\text{Sb}^{\text{V}}} \approx 4 \times 10^{-3} \text{ M}$. Electrode indicatrice de platine poli. La vague cathodique b peut être obtenue soit par addition de SbCl_5 , soit par coulométrie sur le mur anodique. +0.33 V est pris comme potentiel normal du couple $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ en milieu $\text{SbCl}_3/\text{SbCl}_4^-$. Réf.: Système Fc/Fc^+ .

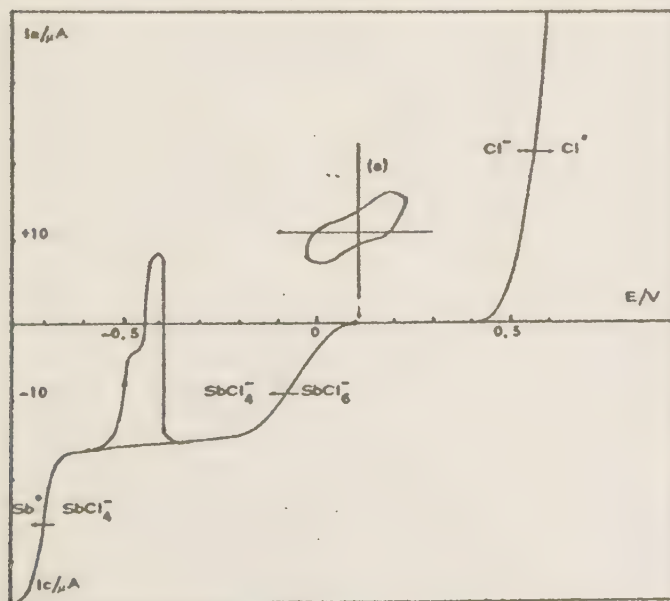


Fig. 4. Voltampérométrie dans CH_3NO_2 : Sb^{V} en milieu Cl^- . $c_{\text{total}} \text{Cl}^- = 10^{-1} \text{ M}$; $c_{\text{Sb}^{\text{V}}} = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$. Electrode indicatrice de platine poli. Le système $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ est lent. L'espèce électroactive est SbCl_6^- . +0.1 V est pris comme potentiel normal du couple $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ en milieu Cl^- . (a): Enregistrement de voltammétrie cyclique $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Réf.: Système Fc/Fc^+ .

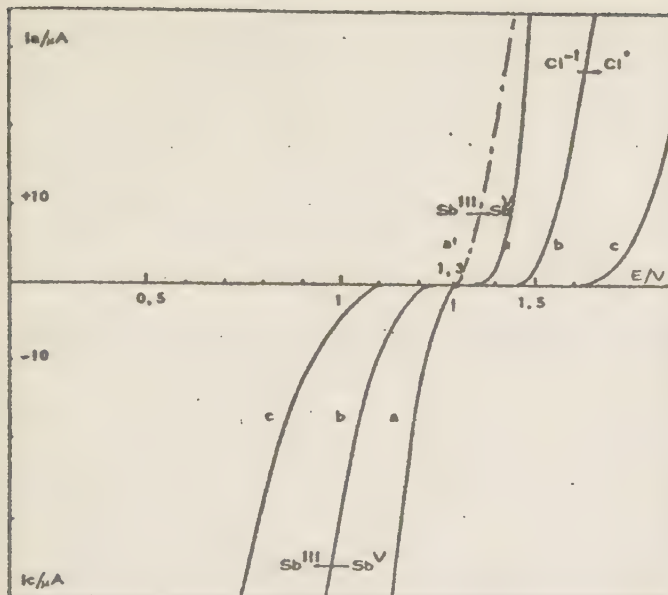


Fig. 5. Voltampérométrie dans CH_3NO_2 : Milieu $\text{SbCl}_5/\text{SbCl}_6^-$. Influence de la nature de l'électrode. (a): platine platiné; (a'): Sb^{III} sur platine platiné; (b) platine poli; (c) carbone vitreux. $c_{\text{SbCl}_5} = c_{\text{SbCl}_6^-} \approx 10^{-1} \text{ M}$. 1.3 V est pris comme potentiel normal du couple $\text{Sb}^{\text{V}}/\text{Sb}^{\text{III}}$ en milieu $\text{SbCl}_5/\text{SbCl}_6^-$. Réf.: Système Fc/Fc^+ .

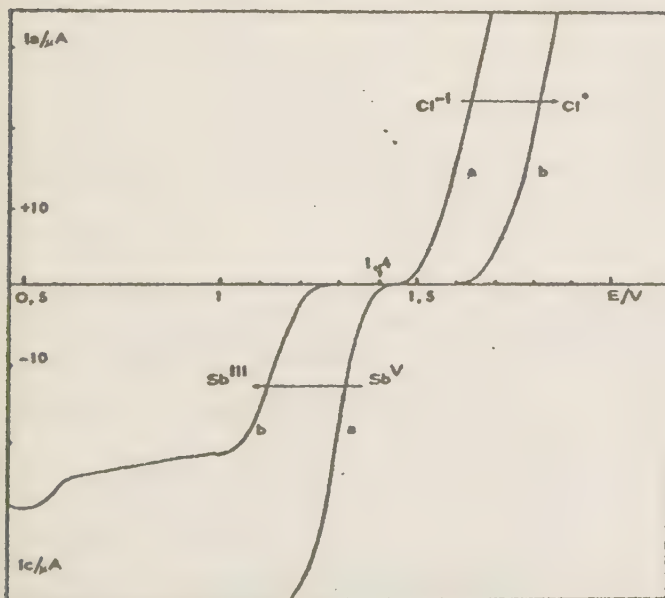
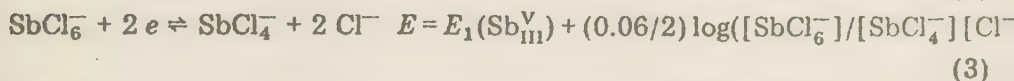
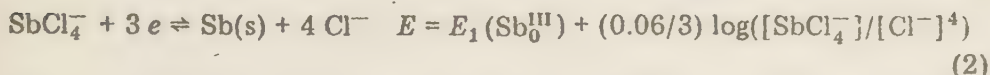
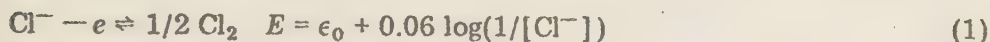


Fig. 6. Voltampérométrie dans CH_3NO_2 : Sb^{V} en milieu AlCl_3 . $c_{\text{tot. AlCl}_3} = 2 \times 10^{-1} \text{ M}$; $c_{\text{SbV}} = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$. (a) Electrode indicatrice de platine platiné; (b) Electrode indicatrice de platine poli. 1.4 V est pris comme potentiel normal du couple $\text{Sb}^{\text{V}}/\text{Sb}^{\text{III}}$ en milieu AlCl_3 . Réf.: Système Fc/Fc^+ .



(3.2) Equations électrochimiques en milieu chlorure

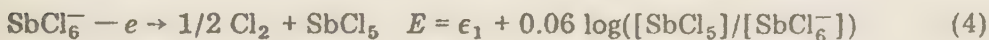
Les espèces sont toutes sous forme complexes chlorure:



(3.3) Equations électrochimiques en milieux pauvres en chlorures

Les équations sont simples, sauf en ce qui concerne la réduction de SbCl_5 en milieu $\text{SbCl}_5/\text{SbCl}_6^-$, car on ne peut dire, a priori, si les chlorures libérés par la réduction sont fixés par SbCl_3 formé à l'électrode ou par SbCl_5 . Il faut donc calculer $K_c^{\text{Sb}^{\text{V}}}$ par une autre méthode. Le déplacement du potentiel d'oxydation des chlorures permet de calculer $K_c^{\text{Sb}^{\text{V}}}$.

L'oxydation des chlorures en milieu $\text{SbCl}_5/\text{SbCl}_6^-$ s'écrit:



de (4) et (1) il vient:

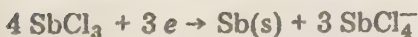
$$\epsilon_1 - \epsilon_0 = 0.06 \log([\text{SbCl}_6^-]/[\text{Cl}^-] [\text{SbCl}_5]) = 0.06 \log K_c^{\text{Sb}^{\text{V}}}$$

Avec les valeurs expérimentales (Tableau 1) on trouve:

$$\log K_c^{\text{Sb}^{\text{V}}} = 15$$

Le calcul de $K_c^{\text{Sb}^{\text{III}}}$ peut être fait directement, puisque dans le milieu $\text{SbCl}_3/\text{SbCl}_4^-$, SbCl_3 est le seul accepteur de chlorures:

La réduction de SbCl_3 en milieu $\text{SbCl}_3/\text{SbCl}_4^-$ s'écrit:



$$E = E_2(\text{Sb}_0^{\text{III}}) + (0.06/3) \log([\text{SbCl}_3]^4/[\text{SbCl}_4^-]^3) \quad (5)$$

De (5) et (2) il vient:

$$E_2(\text{Sb}_0^{\text{III}}) - E_1(\text{Sb}_0^{\text{III}}) = (0.06/3) \log(K_c^{\text{Sb}^{\text{III}}})^4$$

Avec les valeurs expérimentales (Tableau 1) on trouve:

$$\log K_c^{\text{Sb}^{\text{III}}} = 4$$

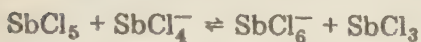
TABLEAU 1

Les chlorures d'antimoine dans CH_3NO_2

On pourra vérifier que les hauteurs des vagues voltampérométriques concordent avec les schémas proposés, sauf celle de la vague correspondant à la réduction de SbCl_5 en milieu AlCl_3 : ceci est dû à la présence probable de NO^+ [6] qui se réduit à un potentiel voisin, et donc il est difficile de se débarrasser totalement dans ce cas.

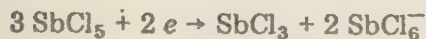
Système redox	Milieu	Réaction électrochimique	Mesures E/V	$h_{10^{-3}}$	Remarques
Cl^-/Cl^0	Cl^- , Et_4N^+	$\text{Cl}^- - e \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2$	$\epsilon_0 = 0.49$		
Cl^-/Cl^0	$\text{SbCl}_5/\text{SbCl}_6^-$	$\text{SbCl}_6^- - e \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2 + \text{SbCl}_5$	$\epsilon_1 = 1.4$		
$\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^0$	Cl^- , Et_4N^+	$\text{SbCl}_4^- + 3e \rightarrow \text{Sb}(s) + 4\text{Cl}^-$	$E_1(\text{Sb}_0^{\text{III}}) = -0.59$	8 μA	Les systèmes sont lents sur platine poli, quasi rapides sur platine platiné
$\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^0$	$\text{SbCl}_3/\text{SbCl}_4^-$	$4\text{SbCl}_3 + 3e \rightarrow \text{Sb}(s) + 3\text{SbCl}_4^-$	$E_2(\text{Sb}_0^{\text{III}}) = -0.27$	2.1 μA	
$\text{Sb}^{\text{V}}/\text{Sb}^{\text{III}}$	Cl^- , Et_4N^+	$\text{SbCl}_6^- + 2e \rightarrow \text{SbCl}_4^- + 2\text{Cl}^-$	$E_1(\text{Sb}_0^{\text{V}}) = +0.1$	5.2 μA	$h_{10^{-3}}$ est la hauteur d'une vague pour une concentration $c = 10^{-3} \text{ M}$ de l'espèce électroactive
$\text{Sb}^{\text{V}}/\text{Sb}^{\text{III}}$	$\text{SbCl}_5/\text{SbCl}_6^-$	$3\text{SbCl}_5 + 2e \rightarrow \text{SbCl}_3 + 2\text{SbCl}_6^-$	$E_2(\text{Sb}_0^{\text{V}}) = +1.3$		
$\text{Sb}^{\text{V}}/\text{Sb}^{\text{III}}$	$\text{SbCl}_3/\text{SbCl}_4^-$	$\text{SbCl}_6^- + 2\text{SbCl}_3 + 2e \rightarrow 3\text{SbCl}_4^-$	$E_3(\text{Sb}_0^{\text{V}}) = +0.33$	5 μA	
$\text{Sb}^{\text{V}}/\text{Sb}^{\text{III}}$	AlCl_3	$\text{SbCl}_5 + 2\text{AlCl}_3 + 2e \rightarrow \text{SbCl}_3 + 2\text{AlCl}_4^-$	$E_4(\text{Sb}_0^{\text{V}}) = +1.4$	8 μA	
$\text{Sb}^{\text{V}}/\text{Sb}^{\text{III}}$	$\text{SbCl}_5 + \text{HCl}$	$\text{SbCl}_6^- + 3\text{H}_3^+ + 2e \rightarrow \text{SbCl}_3 + 3\text{HCl}$	$E_5(\text{Sb}_0^{\text{V}}) = +0.95$		

Nous pouvons alors calculer la constante de l'équilibre suivant:



$$K_{eq} = [\text{SbCl}_6^-][\text{SbCl}_3] / [\text{SbCl}_5][\text{SbCl}_4^-] = K_c^{\text{Sb}^{\text{V}}} / K_c^{\text{Sb}^{\text{III}}} = 10^{11}$$

Cet équilibre est donc très déplacé vers la droite; SbCl_4^- n'existe pas dans le milieu $\text{SbCl}_5/\text{SbCl}_6^-$. On peut alors écrire l'équation de la réduction électrochimique de SbCl_5 en milieu $\text{SbCl}_5/\text{SbCl}_6^-$:



$$E = E_2(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) + (0.06/2) \log([\text{SbCl}_5]^3 / [\text{SbCl}_3][\text{SbCl}_6^-]^2) \quad (6)$$

De (6) et (3) il vient:

$$E_2(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) - E_1(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) = (0.06/2) \log[(K_c^{\text{Sb}^{\text{V}}})^3 / K_c^{\text{Sb}^{\text{III}}}]$$

Les grandeurs $E_2(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}})$, $E_1(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}})$, $K_c^{\text{Sb}^{\text{V}}}$ et $K_c^{\text{Sb}^{\text{III}}}$ sont indépendantes; en effet $K_c^{\text{Sb}^{\text{V}}}$ n'a pas été calculée à partir de $E_2(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}})$ et $E_1(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}})$, mais de ϵ_0 et ϵ_1 , potentiels d'oxydation des chlorures.

Les valeurs expérimentales (Tableau 1) donnent:

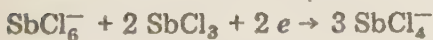
$$E_2(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) - E_1(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) = 1.2 \text{ V}$$

Le calcul à partir de l'expression ci-dessus conduit à:

$$E_2(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) - E_1(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) = 1.23 \text{ V}$$

L'accord entre les deux valeurs est donc satisfaisant.

En milieu $\text{SbCl}_3/\text{SbCl}_4^-$, Sb^{V} mis en solution est entièrement sous forme complexe chlorure; l'équation de la réduction électrochimique est donc:



$$E = E_3(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) + (0.06/2) \log([\text{SbCl}_6^-][\text{SbCl}_3]^2 / [\text{SbCl}_4^-]^3) \quad (7)$$

De (3) et (7) il vient:

$$E_3(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) - E_1(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) = (0.06/2) \log(K_c^{\text{Sb}^{\text{III}}})^2$$

Les valeurs du Tableau 1 donnent:

$$E_3(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) - E_1(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) = 0.23 \text{ V}$$

L'utilisation de $K_c^{\text{Sb}^{\text{III}}}$ donne

$$E_3(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) - E_1(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) = 0.24 \text{ V}$$

Là aussi l'accord est satisfaisant.

En milieu AlCl_3 , la réduction de Sb^{V} mis en solution s'écrit :



$$E = E_4(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) + (0.06/2) \log([\text{SbCl}_5][\text{AlCl}_3]^2/[\text{SbCl}_3][\text{AlCl}_4^-]^2) \quad (8)$$

De (8) et (3) il vient :

$$E_4(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) - E_1(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) = (0.06/2) \log(K_c^{\text{Sb}^{\text{V}}} \times (K_c^{\text{Al}})^2 / K_c^{\text{Sb}_{\text{III}}})$$

Les valeurs du Tableau 1 donnent :

$$E_4(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) - E_1(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) = 1.3 \text{ V}$$

L'utilisation des constantes donne :

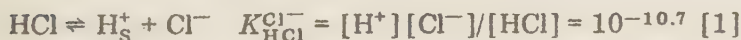
$$E_4(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) - E_1(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) = 1.35 \text{ V}$$

L'accord est bon, et l'équation (8) décrit donc bien les phénomènes.

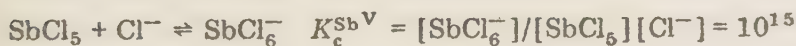
(IV) COMPORTEMENT DE $\text{HCl} + \text{SbCl}_5$ DANS LE NITROMÉTHANE

Les constantes calculées nous permettent de prévoir en partie le comportement des solutions de $\text{HCl} + \text{SbCl}_5$ dans le nitrométhane.

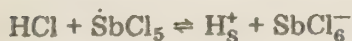
En effet des équilibres



et



nous déduisons la constante de l'équilibre :

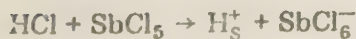


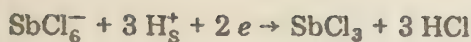
$$K_{\text{HCl}}^{\text{SbCl}_6^-} = [\text{H}_s^+][\text{SbCl}_6^-]/[\text{HCl}][\text{SbCl}_5] = K_c^{\text{Sb}^{\text{V}}} \times K_{\text{HCl}}^{\text{Cl}^-} = 10^{4.3}$$

L'acide complexe HSbCl_6 est donc, comme HAlCl_4 [1], un acide fort dans le nitrométhane.

Les mesures conductimétriques confirment ce résultat : HCl et SbCl_5 pris séparément sont très peu conducteurs, tandis que leur mélange $\text{HCl} + \text{SbCl}_5$ est très conducteur (identique à $\text{KCl} + \text{AlCl}_3$), et permet le tracé de courbes intensité-potentiel.

Considérons donc une solution de $\text{HCl} + \text{SbCl}_5$ dans le nitrométhane et écrivons l'équation de la réduction de l'antimoine dans ce milieu :





$$E = E_5(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) + (0.06/2) \log([\text{SbCl}_6^-] [\text{H}^+]^3 / [\text{SbCl}_3] [\text{HCl}]^3)$$

En comparant (9) et (3) il vient:

$$E_5(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) - E_1(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) = - (0.06/2) \log(K_{\text{HCl}}^{\text{Cl}^-})^3 \times K_c^{\text{Sb}_{\text{III}}}$$

Le calcul conduit à:

$$E_5(\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}) = 0.95 \text{ V} > E_0(\text{H}_3^+/ \text{H}_2) = 0.50 \text{ V}$$

Le tracé des courbes voltampérométriques relatives aux solutions $\text{HCl} + \text{SbCl}_5$ montre qu'il y a en effet un mur de réduction vers 1 V sur platine platiné. Ce mur est dû à la fois à la réduction de SbCl_6^- et à celle de NO^+ , inévitablement présent dans ces solutions et dont on ne peut ici se débarrasser [6].

(V) CONCLUSIONS

Les solutions de SbCl_5 dans le nitrométhane sont très oxydantes, et il apparaît impossible de mesurer directement le potentiel normal du système H_3^+/H_2 en utilisant HSbCl_6 comme acide, le potentiel normal du système $\text{Sb}^{\text{V}}/\text{Sb}_{\text{III}}^{\text{V}}$ étant, dans ces milieux, supérieur au potentiel du système H_3^+/H_2 .

Nous avons montré par ailleurs qu'il existait une relation linéaire entre le nombre donneur de Gutmann [7] (enthalpie de formation du complexe solvant SbCl_5) et le potentiel normal du système H_3^+/H_2 , potentiel qui est lié à la solvation de l'ion hydrogène [1].

Cette relation indique que les solvations de SbCl_5 et de H^+ varient de façon semblable quand l'on passe d'un solvant à un autre. Il est donc fort probable que dans tous les solvants où l'équilibre $\text{HCl} + \text{SbCl}_5 \rightleftharpoons \text{H}_3^+ + \text{SbCl}_6^-$ pourra exister, il ne sera pas possible de déterminer le potentiel normal du système H_3^+/H_2 en utilisant l'acide complexe HSbCl_6 .

Ces milieux sont propices à l'obtention de radicaux cationiques libres, puisqu'ils sont très oxydants, et qu'étant très acides au sens de Lewis, ils complexent toutes les impuretés nucléophiles (l'eau résiduelle en particulier).

ANNEXE EXPÉRIMENTALE

Le solvant et l'appareillage sont les mêmes que ceux utilisés antérieurement [1].

Réactifs

Pentachlorure d'antimoine: Prolabo

Trichlorure d'antimoine: Prolabo, distillé selon bibl. 8

Chlorure d'aluminium: Fluka puriss.

Chlorure de tétraéthylammonium: B.D.H. déshydraté à 60° C sous vide.
Chlorure d'hydrogène: gaz Matheson ou J.T. Baker.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. Bauer et A. Foucault, *J. Electroanal. Chem.*, 67 (1976) 19. A. Foucault, Thèse D. Sc., Paris, 1975.
- 2 M. L'Her et J. Courtot-Coupez, *J. Electroanal. Chem.*, 48 (1973) 265.
- 3 J.F. Coetzee et R.J. Bertozzi, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 961; 45 (1973) 1064.
- 4 O.W. Howarth et G.K. Fraenkel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4514.
- 5 I.C. Lewis et L.S. Singer, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 2712.
- 6 D. Bauer et A. Foucault, *J. Electroanal. Chem.*, 39 (1972) 377.
- 7 V. Gutmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 9 (1970) 843.
- 8 J. Desbarres et P. Texier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 5061.

